

RESULT LIST

1 result found in the Worldwide database for:

DE3910730 (priority or application number or publication number)

(Results are sorted by date of upload in database)

1

Use of carboxymethylated methylhydroxyethylcelluloses or methylhydroxypropylcelluloses as additive to gypsum plaster mixtures and also gypsum plaster mixtures thus obtained

Inventor: SCHWEIZER DIETER DIPL CHEM DR (DE);

Applicant: AQUALON GMBH (DE)

GRUENBERGER EBERHARD DIPL CHEM (DE); (+1)

EC: C04B24/38B; E04F13/02

IPC: C04B24/38; C04B28/14; (+1)

Publication info: **DE3910730** - 1990-10-04

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Use of carboxymethylated methylhydroxyethylcelluloses or methylhydroxypropylcelluloses as additive to gypsum plaster mixtures and also gypsum plaster mixtures thus obtained

Patent number: DE3910730
Publication date: 1990-10-04
Inventor: SCHWEIZER DIETER DIPL CHEM DR (DE);
GRUENBERGER EBERHARD DIPL CHEM (DE);
PEUSCHER MANFRED DIPL CHEM DR (DE)
Applicant: AQUALON GMBH (DE)
Classification:
- **International:** C04B24/38; C04B28/14; E04F13/02
- **European:** C04B24/38B; E04F13/02
Application number: DE19893910730; 19890403
Priority number(s): DE19893910730; 19890403

[Report a data error here](#)

Abstract of DE3910730

Carboxymethylated methylhydroxyethylcelluloses or methylhydroxypropylcelluloses having mass proportions of from 18 to 30% by weight of methoxy groups and from 1 to 15, in particular from 2 to 10 % by weight of hydroxyethoxy or hydroxypropoxy groups and also containing from 0.7 to 22% by weight of sodium carboxymethyl groups as additive to gypsum plaster mixtures give these good water retention capacity which is also maintained at elevated temperatures.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 **Offenlegungsschrift**
①1 **DE 39 10730 A1**

②1 Aktenzeichen: P 39 10 730.2
②2 Anmeldetag: 3. 4. 89
④3 Offenlegungstag: 4. 10. 90

⑤1 Int. Cl. 5:
C 04 B 24/38

C 04 B 28/14
E 04 F 13/02
// (C 04 B 28/14,
24:38)

DE 39 10730 A1

⑦1 Anmelder:
Aqualon GmbH, 4000 Düsseldorf, DE

⑦4 Vertreter:
Moll, W., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Glawe, U.,
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., 8000 München; Delfs, K.,
Dipl.-Ing.; Mengdehl, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Niebuhr, H., Dipl.-Phys. Dr.phil.habil., Pat.-Anwälte,
2000 Hamburg

⑦2 Erfinder:
Schweizer, Dieter, Dipl.-Chem. Dr., 4000 Düsseldorf,
DE; Grünberger, Eberhard, Dipl.-Chem. Dr., 4010
Hilden, DE; Peuscher, Manfred, Dipl.-Chem. Dr.,
5657 Haan, DE

⑤4 Verwendung von carboxymethylierten Methylhydroxyethyl- oder Methylhydroxypropyl-Cellulosen als Zusatz zu Gipsmischungen sowie so erhaltene Gipsmischungen

Carboxymethylierte Methylhydroxyethyl- oder Methylhydroxypropyl-Cellulosen mit Massenanteilen von 18 bis 30 Gew.-% Methoxygruppen und 1 bis 15, insbesondere 2 bis 10 Gew.-% Hydroxyethoxyl- oder Hydroxypropoxylgruppen sowie mit einem Gehalt an 0,7 bis 22 Gew.-% Natriumcarboxymethylgruppen als Zusatz zu Gipsmischungen verleihen diesen ein gutes Wasserrückhaltevermögen, das auch bei höheren Temperaturen erhalten bleibt.

DE 39 10730 A1

Beschreibung

Verwendung von carboxymethylierten Methylhydroxyethyl- oder Methylhydroxypropyl-Cellulosen als Zusatz zu Gipsmischungen sowie so erhaltene Gipsmischungen.

- 5 Die Erfindung betrifft die Verwendung von carboxymethylierten Methylhydroxyethyl- oder Methylhydroxypropyl-Cellulosen mit Massenanteilen von 18 bis 30 Gew.-% Methoxylgruppen und 1 bis 15, insbesondere 2 bis 10 Gew.-% Hydroxyethoxyl- oder Hydroxypropoxylgruppen sowie mit einem Gehalt an 0,7 bis 22 Gew.-% Natriumcarboxymethylgruppen als Zusatz zu Gipsmischungen, insbesondere Gipsputzmassen.

- 10 Gipsmischungen werden überwiegend zum Innenausbau von Gebäuden verwendet und als Maschinenputz maschinell aufgetragen; auch die Auftragung von Hand ist möglich. Zur Verbesserung des Wasserrückhaltevermögens setzt man den Gipsmischungen wasserlösliche Polymere zu, mit denen ein Wasserverlust der Gipsmassen auf stark saugenden Untergründen vor dem Abbinden und damit eine ungenügende Durchhärtung oder Ribbildung des Verputzes verhindert werden soll. Als wasserlösliche Polymere werden hier hauptsächlich nicht-ionische Celluloseether, z. B. Methylcellulose, Methylhydroxyethyl-Cellulose oder Methylhydroxypropyl-Cellulose eingesetzt.

Die Wirkung der vorgenannten Additive auf das Wasserrückhaltevermögen von Gipsmassen ist allerdings nur bei Temperaturen von weniger als 30°C gewährleistet; höhere Temperaturen, wie sie in mitteleuropäischen Breiten häufiger und in tropischen Breiten regelmäßig anzutreffen sind, führen zu einer störenden Abnahme des Wasserrückhaltevermögens.

- 20 Anstelle der vorgenannten nicht-ionischen Celluloseether können gemäß der DE-A 33 02 988 oxyalkylierte und Carboxylgruppen enthaltende Stärke und gemäß DE-A 36 02 151 oxyalkylierte und gegebenenfalls Carboxylgruppen enthaltende Guarderivate zugesetzt werden; die so erhaltenen Gipsmischungen weisen jedoch ungünstige rheologische Eigenschaften auf.

- Demgemäß ist die Erfindung auf die Verbesserung des Wasserrückhaltevermögens von Gipsmassen bei 25 Umgebungstemperaturen von 30°C und darüber bei gleichzeitig praxisgerechten rheologischen Eigenschaften gerichtet. Diese Aufgabe wird durch die Verwendung von carboxymethylierten Methylhydroxyethyl- oder Methylhydroxypropyl-Cellulosen mit den eingangs genannten Spezifikationen gelöst.

- 30 Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung weisen die carboxymethylierten Methylhydroxyethyl- oder Methylhydroxypropyl-Cellulosen Massenanteile von 20 bis 28 Gew.-% Methoxylgruppen und 2 bis 10 Gew.-% Hydroxyethoxyl- oder Hydroxypropylgruppen auf; es ist weiterhin bevorzugt, daß die genannten Cellulosen einen Gehalt an 1,6 bis 13 Gew.-% Natriumcarboxymethylgruppen aufweisen.

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß zu verwendenden carboxymethylierten Methylhydroxyethyl- oder Methylhydroxypropyl-Cellulosen Viskositäten von 2000 bis 60 000 m · Pas (nach Brookfield RV, 2%ige wäßrige Lösung, 20°C, 20 U/min) auf.

- 35 Erfindungsgemäß werden die carboxymethylierten Methylhydroxyethyl- oder Methylhydroxypropyl-Cellulosen den Gipsmassen in einer Menge von 0,05 bis 2, insbesondere von 0,1 bis 1 und besonders bevorzugt von 0,12 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht der Gipsmischung, zugesetzt.

- Die Erfindung betrifft weiterhin Gipsmischungen, die unter Verwendung von carboxymethylierten Methylhydroxyethyl- bzw. Methylhydroxypropyl-Cellulosen mit den oben genannten Spezifikationen erhältlich sind. Die 40 Gipsmassen der Erfindung können weiterhin übliche Hilfsstoffe und/oder Modifizierungsmittel enthalten. Typische Beispiele für Modifizierungsmittel sind Kalk, Luftporenbildner, Quellmittel, Füllstoffe und Leichtzuschlagstoffe, weiterhin Verzögerer wie Weinsäure oder Citronensäure sowie Calciumsulfat-Dihydrat. Typische Füllstoffe sind Calciumcarbonat oder Quarzsand. Die vorgenannten Hilfsstoffe und/oder Modifizierungsmittel sind dem Fachmann auf dem hier angesprochenen Fachgebiet der Gipsmassen geläufig.

- 45 Üblicherweise werden die erfindungsgemäß zu verwendenden carboxymethylierten Methylhydroxyethyl- oder Methylhydroxypropyl-Cellulosen in Korngrößen von etwa 200 Mikrometer oder weniger eingesetzt.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von bevorzugten Ausführungsbeispielen sowie von Vergleichsbeispielen näher erläutert.

- 50 A. Herstellung der carboxymethylierten Methylhydroxyethyl- oder Methylhydroxypropyl-Cellulosen

- 194 g (1 Mol) einer Methylhydroxyethylcellulose mit einem Gehalt von 26% Methoxyl- und 5% Hydroxyethoxylgruppen wurde bei 20°C mit 17,6 g (0,22 Mol) einer 50%igen Natronlauge innerhalb 30 min unter Rühren bedüst. Anschließend bedüste man mit 116 g (0,2 Mol) einer 20%igen Natriummonochloracetatlösung innerhalb 55 30 min bei 40°C unter intensivem Mischen und hielt die Umsetzung 10 h bei 40°C. Danach suspendierte man den Ansatz in 1 l 70%igem Aceton 20 min bei Zimmertemperatur, filtrierte ab und wiederholte den Vorgang zweimal. Nach dem Trocknen im Trockenschrank bei 70°C erhielt man 190 g einer Carboxymethylmethylhydroxyethylcellulose. Die Analyse zeigte einen DS (durchschnittlicher Substitutionsgrad) von 0,1 an.

Analog wurden mit dem folgenden Ansatz:

- 60 188 g (1 Mol) Methylhydroxypropylcellulose mit 23,6% Methoxyl- und 3,5% Hydroxypropoxylgruppen
35,2 g (0,44 Mol) 50%ige Natronlauge
232 g (0,4 Mol) 20%ige Natriummonochloracetatlösung
2 l 70%iges Aceton

- 65 195 g Carboxymethylmethylhydroxypropylcellulose mit einem DS von 0,22 erhalten.

B. Prüfung der Gipsmassen

Das Wasserrückhaltevermögen von Gipsmassen gemäß der Erfindung und von zu Vergleichszwecken herangezogenen Gipsmassen wurde analog zu DIN 18 555, Teil 7 (Prüfung von Mörteln mit mineralischen Bindemitteln), wie folgt bestimmt:

Zu 500 g Gipsgrundmischung wurden definierte Mengen an carboxymethylierten Methylhydroxyethyl- oder Methylhydroxypropyl-Cellulosen gegeben. Die erhaltenen Mischungen wurden innerhalb von 10 sec in 275 ml Leitungswasser (16° deutscher Härte) von 20°C eingerührt und anschließend wurde 20 sec mit einem elektrischen Handmischer bei mittlerer Geschwindigkeit weitergerührt.

Zur Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens wurde ein Plastikring mit einem Innendurchmesser von 90 mm und einer Höhe von 15 mm verwendet, der auf einem Zellstoffkarton (Durchmesser 110 mm, Fa. Schleicher & Schüll, Nr. 2294) auflag. Zwischen Plastikring und Zellstoffkarton befand sich ein Trennpapier (Durchmesser 110 mm, Fa. Schleicher & Schüll, Nr. 0980). Für den eigentlichen Meßvorgang wurden ca. 150 g der Gipsmasse direkt nach dem oben beschriebenen Anrühren innerhalb von 5 sec in den Plastikring eingefüllt. Die überstehende Gipsmenge wurde mit einem Spachtel abgestreift; die im Ring befindliche Menge wurde durch Auswaage genau bestimmt. Innerhalb einer Saugzeit von 3 min zog der Zellstoffkarton Wasser aus der Putzmasse ab; die genaue Menge wurde durch Rückwägung des feuchten Kartons bestimmt. Das Trennpapier diente lediglich dem Zweck, daß man 3 min Saugzeit den Gips besser vom Karton abnehmen konnte.

Das Wasserrückhaltevermögen ist wie folgt definiert:

$$\% \text{ WRV} = 100 - \left[\frac{100 A \cdot \left(1 + \frac{W}{F} \right)}{\frac{W}{F} \cdot B} \right]$$

A = Wasseraufnahme des Zellstoffkartons in g

$\frac{W}{F}$ = Wasser/Feststoff-Faktor, in allen Beispielen 0,55

B = in den Ring eingefüllte Mörtelmenge in g.

Ein hohes Wasserrückhaltevermögen bedeutet, daß dem Gips genügend Anmachwasser zum Abbinden zur Verfügung steht.

Die Kenndaten geprüfter Methylhydroxypropyl-Celluloseether bzw. ihrer carboxymethylierten Derivate sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Kenndaten geprüfter Methylhydroxypropyl-Celluloseether bzw. der carboxymethylierten Derivate

	% OCH ₃	% Hydroxypropoxyl	%-CH ₂ COONa	Viskosität (m · Pas) ²⁾
Beispiel Nr.				
1	25,8	2,7	6,0	23 500
2	26,4	2,7	6,0	21 500
3	21,9	7,2	3,0	21 000
4	20,1	6,6	3,0	23 000
5	19,3	8,1	6,0	13 500
6	23,6	3,5	3,0	22 500
7	21,8	2,7	6,0	18 000
Vergleich Nr.				
1 ³⁾	28,4	3,2	0	20 000
2 ³⁾	27,3	5,0	0	32 000

²⁾ 2%ige wäßrige Lösung, Brookfield RV, 20°C, 20 U/min

³⁾ Handelsübliche Methylhydroxypropyl-Cellulose

Die Teilchengrößen der geprüften Celluloseether ebenso wie die der nachfolgend getesteten Gipsmassen betrugen weniger als 200 Mikrometer.

Die Methylhydroxypropyl-Celluloseether bzw. die carboxymethylierten Derivate gemäß Tabelle 1 wurden den zu prüfenden Gipsmassen in einer Menge von 0,13 Gew.-% zugesetzt; die Gipsmassen wurden in einem Wasser/Feststoffverhältnis von 0,55 : 1 angesetzt. Für die so erhaltenen Gipsmassen wurde das Wasserrückhaltevermögen (WRV) bei 20 und 50°C bestimmt; die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Analog wurden Methylhydroxyethyl-Celluloseether bzw. deren carboxymethylierten Derivate gemäß Tabel-

le 3 in Gipsmassen getestet; die Ergebnisse sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 2

WRV geprüfter Gipsmassen¹⁾

	WRV 20° C	50° C	Differenz WRV 20/50° C
Beispiel Nr.			
1	94,7	85,4	9,3
2	93,3	87,1	6,2
3	95,9	92,6	3,3
4	95,5	92,1	3,4
5	91,7	89,1	2,6
6	96,2	89,9	7,3
7	95,0	90,9	4,1
Vergleich Nr.			
1	91,8	80,0	11,8
2	96,2	80,9	15,3

¹⁾ handelsüblicher Maschinenputz

Tabelle 3

Kenndaten geprüfter Methylhydroxyethyl-Celluloseether bzw. ihrer carboxymethylierten Derivate

	% OCH ₃	% Hydroxyethoxyl	%-CH ₂ COONa	Viskosität ¹⁾ (mPas)
Beispiel Nr.				
8	26,5	1,1	4	38 000
9	26,1	1,2	12	7 000
10	26,1	1,2	12	10 400
11	26,1	5,2	2,8	26 500
12	26,1	5,0	2,4	26 000
Vergleich Nr.				
3	28,7	5,1	0	53 000
4	28,7	5,1	0	53 000

¹⁾ nach Brookfield RV, 2%ige wäßrige Lösung, 20° C, 20 U/min

Tabelle 4

WRV geprüfter Gipsmassen

Beispiel Nr.	Differenz WRV 20/50° C
8	10,1
9	6,7
10	5,9
11	4,6
12	5,3
Vergleich Nr.	
3	18,4
4	17,1

Patentansprüche

1. Verwendung von carboxymethylierten Methylhydroxyethyl- oder Methylhydroxypropyl-Cellulosen mit Massenanteilen von 18 bis 30 Gew.-% Methoxygruppen und 1 bis 15, insbesondere 2 bis 10 Gew.-% Hydroxyethoxyl- oder Hydroxypropylgruppen sowie mit einem Gehalt an 0,7 bis 22 Gew.-% Natriumcarboxymethylgruppen als Zusatz zu Gipsmischungen, insbesondere Gipsputzmassen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die carboxymethylierten Methylhydroxyethyl- oder Methylhydroxypropyl-Cellulosen Massenanteile von 20 bis 28 Gew.-% Methoxygruppen und 2 bis 10 Gew.-% Hydroxyethoxyl- oder Hydroxypropoxylgruppen aufweisen.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die carboxymethylierten Methylhydroxyethyl- oder Methylhydroxypropyl-Cellulosen einen Gehalt an 1,6 bis 13 Gew.-% Natriumcarboxymethylgruppen aufweisen.

4. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die carboxymethylierten Methylhydroxyethyl- oder Methylhydroxypropyl-Cellulosen eine Viskosität von 2000 bis 60 000 m · Pas (nach Brookfield RV, 2%ige wäßrige Lösung, 20° C, 20 U/min) aufweisen.

5. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die carboxymethylierten Methylhydroxyethyl- oder Methylhydroxypropyl-Cellulosen in einer Menge von 0,05 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht der Gipsmischung, verwendet werden.

6. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die carboxymethylierten Methylhydroxyethyl- oder Methylhydroxypropyl-Cellulosen in einer Menge von 0,12 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht der Gipsmischung, verwendet werden.

7. Gipsmischungen, erhältlich unter Verwendung von carboxymethylierten Methylhydroxyethyl- bzw. Methylhydroxypropyl-Cellulosen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

— Leerseite —